



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Description of DE4020689

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The present invention concerns a homogeneous, liquid, palladium haltige catalyst preparation soluble in nonpolar mediums.

Transition metal catalysts on the base of palladium are for the hydrogenation of aliphatic insatiated carbon carbon connections as well as the reduction of different functional organic groups, z. B. Aldehyde, Keto and Nitrogruppen, with hydrogen admit. Usually the palladium is used in heterogeneous form on a carrier material. Examples are palladium on activated charcoal, barium sulphate or calcium carbonate, like in Rylander (?Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis?, Academic press: New York, 1979, page 1-22, 33-34) is described.

Soluble palladium haltige hydrogenation catalysts are less well-known. Star and Maples (journal OF Catalysis, volume. 27, (1972) 120-133) describes the hydrogenation of insatiated organic compounds with Pd (O) - complexes of the type (L) $3Pd_2$ or (L) $PdCl_2$ (L = $Ph_2P(CH_2)_n-PPh_2$). Sisak, Jablonkai and Ungvary (Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. Volume of 103 (1980) 33-42) describe the hydrogenation of dienes as well as Alkynen with (DMF) $2PdCl_2$ (DMF = dimethyl formamides). Other catalysts of the type (L) $2PdCl_2$, (L = PPh_3 or Dimethylsulfoxid) are mentioned likewise. These catalysts are preferably used in polar organic solvents such as DMF.

These catalysts have however disadvantages. The palladium (O) - connections are sensitive opposite atmospheric oxygen. With the palladium (II) - connections is too small the solubility for the inset in nonpolar mediums.

Important nonpolar mediums are nonpolar fluids such as hexane, toluol or diethyl ether as well as cyclische, linear and/or branched siloxanes. Also the solubility is desired in nonpolar liquid materials with the hydrogenation without solvents. For example is with the hydrogenation by Vinyl haltigen siloxanes or the making of hydrogen-absorbing Polysiloxan preparing, like it in GB 21 67 424 A described is likewise necessary, a sufficient solubility.

The invention the task is the basis accordingly to create strongly effective and soluble catalysts for the hydrogenation in nonpolar mediums.

In the present invention it was surprisingly stated that certain palladium connections, which are even in nonpolar mediums only slightly soluble are converted by reaction with functional siloxanes into a soluble form. This invention prefers a catalyst preparation, which is made of palladium (II) - a connection and a functional siloxane, where the funktionele siloxane contains on the average at least a reactive group per molecule.

The palladium compound according to invention has the formula (I) PdX_2 (1) whereby X = - Cl, - Br or O_2CR_1 and G 1 = alkyl, Cycloalkyl, aryl or fluorinated alkyl groups with 1 to 20 C-atoms are.

In preferential execution the connection is a complex of an organic carboxylic acid. Examples are palladium (II) acetate or palladium (II) tri fluorine acetate.

The functional siloxane can be a cyclisches, linear or branched siloxane, which contains a portion of reactive groups. Is particularly preferential linear Dimethylsiloxane with viscosities from 3 to 20,000 mPa. s or cyclische siloxanes with on the average 4 to 10 silo XY units per molecule. In the preferential execution the reactive groups possess the structure (2) - (4), EMI3.1

where the functional substituent R contains a primary, secondary or tertiary revision modification NO, Pyridyl, a Vinyl or a allyl structure. Functional substituents of the structure (5) are particularly preferential, $R < 3 > 2N(CH_2)_n$ (5) whereby $R < 3 >$ a hydrogen, an alkyl, a Cycloalkyl, or an aryl residue with no more than 15 carbon atoms are and n = 1 to 4 are. Functional substituents with an insatiated organic remainder of the structure (6) are also preferential, $CH_2=CH(CH_2)_m$ (6) whereby m = 0 to 13 is.

Examples are 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, n (2-Aminoethyl) - 3-aminopropyl, 3 (Cyclohexylamino) propyl, (Cyclohexylamino) methyl, Vinyl or allyl.

The manufacturing of the catalyst preparing according to invention preferably becomes in presence of an inert, organic medium liquid under standard conditions, in which the palladium compound and and/or. or the functional siloxane soluble or dispersable is accomplished. Such mediums are z. B. aromatic hydrocarbons and halogenated aromatic hydrocarbons, different containing oxygen organic compounds, like Ethylenglykoldialkylether, acetic acid or tetrahydrofuran, as well as halogenated, satisfied hydrocarbons, z. B. Dichloromethane or chloroform.

If necessary the catalyst preparing can be manufactured also without solvents.

In preferential execution the palladium compound is brought with the functional siloxane in presence of an organic solvent with approximately 20 DEG C to below the decomposition temperature of the reaction participants to the reaction. The preparation is particularly preferential at ambient temperature. The preparation of the catalyst preparing can take place in few minutes to several hours.

Become other palladium connections, z. B. Palladium (II) acetonacetat, or used, no reaction finds siloxanes, which do not contain reactive groups, instead of and after distance of the solvent precipitates the palladium connection as solid material.

Accomplished with use of the catalyst preparing according to invention hydrogenation reactions under the same conditions as it with use of before-known catalysts to be used. In contrast to it palladium in soluble form is present in these catalyst preparing. The hydrogenations can be accomplished with or without solvents. Ways of the outstanding solubility of these preparing also nonpolar, organic solvents and reactant can be used well with the catalyst.

With the use of these catalyst preparing aliphatic unsaturated carbon carbon connections know hydrogenated or different functional organic groups, z. B. Aldehyde, Keto and Nitrogruppen, to be reduced.

Furthermore the hydrogenation can be selective in different felling, D. h. aliphatic Mehrfachbindungen can be hydrogenated, while the functional groups remain intact or in reverse.

The catalyst preparing according to invention are more near described on the basis following examples.

Example 1

In 100 ml-Dreihalskolben with radiator, thermometer and magnet agitator are submitted 1.5 g palladium (II) to acetate and 30 ml a toluol. One warms up the mixture to 40 DEG C for 1 hour to the palladium (II) to acetate is completely solved. In addition 20 g of a Polydimethylsiloxans with 0,82 mMol/g (Cyclohexylamino) methyl dimethylsiloxo groups and a viscosity of 55 mPa. s (25 DEG C) admitted. After 2 hours toluol is taken off with 30 DEG C and 5 mbar. The catalyst preparation becomes as light brown, clear fluid with 3,37 Gew. - % palladium in a quantity from 21 g receive.

Example 2

In a three-neck piston described in example 1 531 mg palladium (II) are submitted acetate and 20 ml to toluol. The palladium (II) acetate is solved with 40 DEG C, then one gives 20 g of a Polydimethylsiloxans with (cyclohexyl amine) methyl dimethylsiloxo and (cyclohexyl amine) to methyl (methyl) groups of silo XY, altogether 0.71 mMol NH/g and a viscosity of 200 mPa. s (25 DEG C) in 30 ml toluol in addition. After three hours with 40 DEG C one takes toluol off with 40 DEG C and 5 mbar. The catalyst becomes as yellow, clear fluid with 1,31 Gew. - % palladium in a quantity from 19 g receive.

Example 3

In a three-neck piston described in example 1 first a mixture from 730 mg palladium (II) is agitated chloride and 30 ml dichloromethane 8 h with 40 DEG C. Then one gives 20 g of a Polydimethylsiloxans with (cyclohexyl amine) methyl dimethylsiloxo and (cyclohexyl amine) to methyl (methyl) groups of silo XY, altogether 0.71 mMol NH/g and a viscosity of 200 mPa. s (25 DEG C) to it. The mixture is agitated further 16 hours with 40 DEG C and filtered afterwards. The dichloromethane is taken off with 30 DEG C and 30 mbar. The catalyst becomes as dark-brown, clear fluid with 2,06 Gew. - % palladium in a quantity from 20 g receive.

Example 4

In 100 ml-pistons with magnet agitator with 25 DEG C 211 mg palladium (II) are solved acetate in 50 g dichloromethane. One gives 20 g to Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan to it and agitates 24 h. The first red solution discolours easily yellowish. The dichloromethane is taken off with 25 DEG C and 30 mbar. The catalyst becomes as easily yellow, clear fluid with 0,52 Gew. - % Pd in a quantity from 19 g receive.

Example 5

In 100 ml-Einhalskolben with magnet agitator are submitted 224 mg palladium (II) to acetate, 2 g acetic acid and 20 g a Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan. After 4 days with 25 DEG C a homogeneous, yellow-green solution develops.

The fugitive portions are abdestilliert with 40 DEG C and 5 mbar. The catalyst becomes as easily yellow, clear fluid with 0,51 Gew. - % Pd in a quantity from 20 g receive.

Example 6

In the following example is to be demonstrated that other one did not stress, palladium (II) complex no catalyst preparing soluble with these reactions to form.

In a 50-ml-Dreihalskolben with radiator, thermometer and magnet agitator 304 mg palladium (II) are acetylacetat and submitted to 20 ml toluol. The palladium (II) acetylacetat is solved with 80 DEG C, then one gives 10 g of a Polydimethylsiloxans with (cyclohexyl amine) methyl dimethylsiloxo and (cyclohexyl amine) to methyl groups of silo XY, altogether 0.71 mMol NH/g and a viscosity of 200 mPa. s (25 DEG C), to it. After three hours with 80 DEG C one takes toluol off with 80 DEG C and 5 mbar. The palladium complex falls as solid material.

Example 7

In the following example is to be demonstrated that functional Polydimethylsiloxane does not form no soluble catalyst preparing with these reactions.

In a 50-ml-Dreihalskolben with radiator, thermometer and magnet agitator 225 g palladium (II) are submitted acetate and 20 ml to toluol. The palladium (II) acetate is solved with 40 DEG C and one gives 50 g of a trimethyl-silo-XY-finalstopped Polydimethylsiloxans with a viscosity of 50 mPa. s (25 DEG C) to it. After three seconds with 40 DEG C toluol is taken off. The palladium complex falls as solid material.

Example 8

In a 25-ml-Einhalskolben with magnet agitator 1.5 g become one Vinyl dimethylsiloxo endgestoppt Polydimethylsiloxans with a viscosity of 11 mPa. s (25 DEG C) and altogether 1.8 mmol/g SiCH=CH₃ as well as 17.5 mg

of the catalyst preparation from example 2 submitted. The piston is attached at hydrogenation equipment, evacuated three times and rinsed with hydrogen and observed the gas admission at ambient temperature. At first 4.4 ml/h H₂ one absorbs. After completion of the absorption of hydrogen is ventilated and the siloxane by means of is ^1H NMR examines. A quantitative hydrogenation of the Vinylsiloxylgruppen to Ethylsiloxylgruppen is determined.

Examples 9-19

In hydrogenation equipment in accordance with example 8 materials with insatiated carbon carbon connections are hydrogenated and the absorption of hydrogen at ambient temperature is observed. The results are specified in table 1.

Table 1
EMI9.1



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 20 689 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
B 01 J 31/22
B 01 J 31/06
B 01 J 31/04
// B 01 J 27/13

②① Aktenzeichen: P 40 20 689.0
②② Anmeldetag: 29. 6. 90
④③ Offenlegungstag: 2. 1. 92

D7

DE 40 20 689 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Huggins, John, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen, DE

⑤④ **Palladium-haltige Katalysatorzubereitung**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine Palladium-haltige Katalysatorzubereitung, die man durch Umsetzung einer Palladium(II)-Verbindung mit einem funktionellen Siloxan erhält, wobei das funktionelle Siloxan im Durchschnitt mindestens eine reaktionsfähige Gruppe pro Molekül enthält.

DE 40 20 689 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine homogene, flüssige, in unpolaren Medien lösliche, Palladium-haltige Katalysatorzubereitung.

Übergangsmetallkatalysatoren auf der Basis von Palladium sind für die Hydrierung von aliphatisch ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sowie die Reduzierung verschiedener funktioneller organischer Gruppen, z. B. Aldehyd-, Keto- und Nitrogruppen, mit Wasserstoff bekannt. Üblicherweise wird das Palladium in heterogener Form auf einem Trägermaterial eingesetzt. Beispiele sind Palladium auf Aktivkohle, Bariumsulfat oder Calciumcarbonat, wie in Rylander ("Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis", Academic Press: New York, 1979, Seite 1—22, 33—34) beschrieben ist.

Lösliche Palladium-haltige Hydrierungskatalysatoren sind weniger bekannt. Stern und Maples (Journal of Catalysis, Vol. 27, (1972) 120—133) beschreiben die Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen mit Pd(O)-Komplexen des Typs $(L)_3Pd_2$ oder $(L)PdCl_2$ ($L = Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2$). Sisak, Jablonkai und Ungvary (Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Vol 103 (1980) 33—42) beschreiben die Hydrierung von Dienen sowie Alkyne mit $(DMF)_2PdCl_2$ (DMF = Dimethylformamid). Andere Katalysatoren des Typs $(L)_2PdCl_2$ ($L = PPh_3$ oder Dimethylsulfoxid) werden ebenfalls erwähnt. Diese Katalysatoren werden vorzugsweise in polaren organischen Lösungsmitteln wie DMF angewandt.

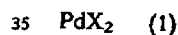
Diese Katalysatoren haben jedoch Nachteile. Die Palladium(O)-Verbindungen sind gegenüber Luftsauerstoff empfindlich. Bei den Palladium(II)-Verbindungen ist die Löslichkeit für den Einsatz in unpolaren Medien zu gering.

Wichtige unpolare Medien sind unpolare Flüssigkeiten wie Hexan, Toluol oder Diethylether sowie cyclische, lineare und/oder verzweigte Siloxane. Gleichfalls ist die Löslichkeit in unpolaren flüssigen Substanzen bei der Hydrierung ohne Lösungsmittel gewünscht. Beispielsweise ist bei der Hydrierung von Vinyl-haltigen Siloxanen oder der Herstellung von Wasserstoff-absorbierenden Polysiloxan-Zubereitungen, wie sie in GB 21 67 424 A beschrieben ist, eine ausreichende Löslichkeit ebenfalls erforderlich.

Demgemäß liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, stark wirksame und lösliche Katalysatoren für die Hydrierung in unpolaren Medien zu schaffen.

In der vorliegenden Erfindung wurde überraschenderweise festgestellt, daß bestimmte Palladium-Verbindungen, die selbst in unpolaren Medien nur geringfügig löslich sind, durch Reaktion mit funktionellen Siloxanen in eine lösliche Form umgewandelt werden. Diese Erfindung bevorzugt eine Katalysatorzubereitung, die aus einer Palladium(II)-Verbindung und einem funktionellen Siloxan hergestellt wird, worin das funktionelle Siloxan im Durchschnitt mindestens eine reaktionsfähige Gruppe pro Molekül enthält.

Die erfindungsgemäße Palladiumverbindung hat die Formel (I)



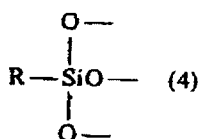
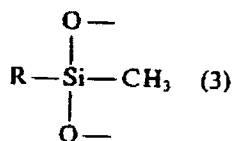
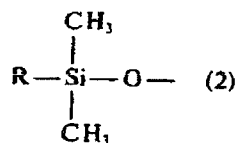
wobei

$X = -Cl, -Br$ oder O_2CR_1 und

$R_1 =$ Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder fluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen sind.

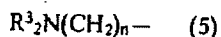
In bevorzugter Ausführung ist die Verbindung ein Komplex einer organischen Carbonsäure. Beispiele sind Palladium(II)acetat oder Palladium(II)trifluoracetat.

Das funktionelle Siloxan kann ein cyclisches, lineares oder verzweigtes Siloxan sein, das einen Anteil an reaktionsfähigen Gruppen enthält. Besonders bevorzugt sind lineare Dimethylsiloxane mit Viskositäten von 3 bis 20 000 mPa · s oder cyclische Siloxane mit durchschnittlich 4 bis 10 Siloxy-Einheiten pro Molekül. In der bevorzugten Ausführung besitzen die reaktionsfähigen Gruppen die Struktur (2)–(4).



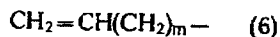
worin

der funktionelle Substituent R eine primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-, Pyridyl-, Vinyl- oder Allyl-Struktur enthält. Besonders bevorzugt sind funktionelle Substituenten der Struktur (5),



wobei

R³ ein Wasserstoff-, Alkyl-, Cycloalkyl-, oder Arylrest mit nicht mehr als 15 Kohlenstoffatomen ist und n = 1 bis 4 ist. Auch bevorzugt sind funktionelle Substituenten mit einem ungesättigten organischen Rest der Struktur (6),



wobei

m = 0 bis 13 ist.

Beispiele sind 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, 3-(Cyclohexylamino)propyl, (Cyclohexylamino)methyl, Vinyl oder Allyl.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitungen wird vorzugsweise in Gegenwart eines inerten, unter Normalbedingungen flüssigen, organischen Mediums, in welchem die Palladiumverbindung und bzw. oder das funktionelle Siloxan löslich oder dispergierbar ist, durchgeführt. Solche Medien sind z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe und halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, verschiedene sauerstoffhaltige organische Verbindungen, wie Ethylenglykoldialkylether, Essigsäure oder Tetrahydrofuran, sowie halogenierte, gesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Methylenchlorid oder Chloroform.

Gegebenenfalls können die Katalysatorzubereitungen auch ohne Lösungsmittel hergestellt werden.

In bevorzugter Ausführung wird die Palladiumverbindung mit dem funktionellen Siloxan in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bei etwa 20°C bis unterhalb der Zersetzungstemperatur der Reaktionsteilnehmer zur Reaktion gebracht. Besonders bevorzugt ist die Herstellung bei Raumtemperatur. Die Herstellung der Katalysatorzubereitungen kann in wenigen Minuten bis mehreren Stunden erfolgen.

Werden andere Palladium-Verbindungen, z. B. Palladium(II)acetylacetonat, oder Siloxane, die keine reaktionsfähigen Gruppen enthalten, verwendet, findet keine Reaktion statt und nach Entfernung des Lösungsmittels fällt die Palladium-Verbindung als feste Substanz aus.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitungen werden Hydrierungsreaktionen unter denselben Bedingungen durchgeführt wie sie bei Gebrauch vorbekannter Katalysatoren angewandt werden. Im Unterschied dazu liegt in diesen Katalysatorzubereitungen Palladium in löslicher Form vor. Die Hydrierungen können mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Wegen der hervorragenden Löslichkeit dieser Zubereitungen können auch unpolare, organische Lösungsmittel und Reaktanden gut mit dem Katalysator verwendet werden.

Bei der Anwendung dieser Katalysatorzubereitungen können aliphatische ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen hydriert oder verschiedene funktionelle organische Gruppen, z. B. Aldehyd-, Keto- und Nitrogruppen, reduziert werden.

Ferner kann die Hydrierung in verschiedenen Fällen selektiv sein, d. h. aliphatische Mehrfachbindungen können hydriert werden, während die funktionellen Gruppen intakt bleiben oder umgekehrt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorzubereitungen werden anhand nachstehender Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und Magnetrührer werden 1,5 g Palladium(II)acetat und 30 ml Toluol vorgelegt. Man erwärmt die Mischung auf 40°C für 1 Stunde bis das Palladium(II)acetat vollständig gelöst ist. Dazu werden 20 g eines Polydimethylsiloxans mit 0,82 mmol/g (Cyclohexylamino)methyl-dimethylsiloxy-Gruppen und einer Viskosität von 55 mPa · s (25°C) zugegeben. Nach 2 Stunden wird das Toluol bei 30°C und 5 mbar abgezogen. Die Katalysatorzubereitung wird als hellbraune, klare Flüssigkeit mit 3,37 Gew.-% Palladium in einer Menge von 21 g erhalten.

Beispiel 2

In einem in Beispiel 1 beschriebenen Dreihalskolben werden 531 mg Palladium(II)acetat und 20 ml Toluol vorgelegt. Das Palladium(II)acetat wird bei 40°C gelöst, dann gibt man 20 g eines Polydimethylsiloxans mit (Cyclohexylamin)methyl-dimethylsiloxy- und (Cyclohexylamin)methyl(methyl)siloxy-Gruppen, insgesamt 0,71 mmol NH/g und einer Viskosität von 200 mPa · s (25°C) in 30 ml Toluol dazu. Nach drei Stunden bei 40°C zieht man bei 40°C und 5 mbar das Toluol ab. Der Katalysator wird als gelbe, klare Flüssigkeit mit 1,31 Gew.-% Palladium in einer Menge von 19 g erhalten.

Beispiel 3

In einem in Beispiel 1 beschriebenen Dreihalskolben wird zuerst eine Mischung aus 730 mg Palladium(II)chlorid-

DE 40 20 689 A1

rid und 30 ml Methylenchlorid 8 h bei 40°C gerührt. Dann gibt man 20 g eines Polydimethylsiloxans mit (Cyclohexylamin)methyldimethylsiloxy- und (Cyclohexylamin)methyl(methyl)siloxy-Gruppen, insgesamt 0,71 mmol NH/g und einer Viskosität von 200 mPa · s (25°C) dazu. Die Mischung wird weitere 16 Stunden bei 40°C gerührt und anschließend filtriert. Das Methylenchlorid wird bei 30°C und 30 mbar abgezogen. Der Katalysator wird als dunkelbraune, klare Flüssigkeit mit 2,06 Gew.-% Palladium in einer Menge von 20 g erhalten.

Beispiel 4

In einem 100 ml-Kolben mit Magnetrührer werden bei 25°C 211 mg Palladium(II)acetat in 50 g Methylenchlorid gelöst. Man gibt 20 g Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan dazu und rührt 24 h. Dabei verfärbt sich die zunächst rote Lösung leicht gelblich. Das Methylenchlorid wird bei 25°C und 30 mbar abgezogen. Der Katalysator wird als leicht gelbe, klare Flüssigkeit mit 0,52 Gew.-% Pd in einer Menge von 19 g erhalten.

Beispiel 5

In einem 100 ml-Einhalskolben mit Magnetrührer werden 224 mg Palladium(II)acetat, 2 g Essigsäure und 20 g Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan vorgelegt. Nach 4 Tagen bei 25°C entsteht eine homogene, gelb-grüne Lösung. Die flüchtigen Anteile werden bei 40°C und 5 mbar abdestilliert. Der Katalysator wird als leicht gelbe, klare Flüssigkeit mit 0,51 Gew.-% Pd in einer Menge von 20 g erhalten.

Beispiel 6

Im folgenden Beispiel soll gezeigt werden, daß andere, nicht beanspruchte Palladium(II)komplexe bei diesen Reaktionen keine lösliche Katalysatorzubereitungen bilden.

In einem 50-ml-Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und Magnetrührer werden 304 mg Palladium(II)acetylacetonat und 20 ml Toluol vorgelegt. Das Palladium(II)acetylacetonat wird bei 80°C gelöst, dann gibt man 10 g eines Polydimethylsiloxans mit (Cyclohexylamin)methyldimethylsiloxy- und (Cyclohexylamin)methylsiloxy-Gruppen, insgesamt 0,71 mmol NH/g und einer Viskosität von 200 mPa · s (25°C) dazu. Nach drei Stunden bei 80°C zieht man bei 80°C und 5 mbar das Toluol ab. Das Palladiumkomplex fällt als feste Substanz wieder aus.

Beispiel 7

Im folgenden Beispiel soll gezeigt werden, daß nicht funktionelle Polydimethylsiloxane bei diesen Reaktionen keine lösliche Katalysatorzubereitungen bilden.

In einem 50-ml-Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und Magnetrührer werden 225 g Palladium(II)acetat und 20 ml Toluol vorgelegt. Das Palladium(II)acetat wird bei 40°C gelöst und man gibt 50 g eines Trimethylsiloxan-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 50 mPa · s (25°C) dazu. Nach drei Sekunden bei 40°C wird das Toluol abgezogen. Das Palladiumkomplex fällt als feste Substanz wieder aus.

Beispiel 8

In einem 25-ml-Einhalskolben mit Magnetrührer werden 1,5 g eines Vinylmethylsiloxan-endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 11 mPa · s (25°C) und insgesamt 1,8 mmol/g SiCH=CH₃ sowie 17,5 mg der Katalysatorzubereitung aus Beispiel 2 vorgelegt. Der Kolben wird an einer Hydrierapparatur angeschlossen, dreimal evakuiert und mit Wasserstoff gespült und die Gasaufnahme bei Raumtemperatur beobachtet. Anfangs wird 4,4 ml/h H₂ absorbiert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird belüftet und das Siloxan mittels ¹H NMR untersucht. Eine quantitative Hydrierung der Vinylsiloxygruppen zu Ethylsiloxygruppen wird festgestellt.

Beispiele 9—19

In einer Hydrierapparatur werden gemäß Beispiel 8 Substanzen mit ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen hydriert und die Wasserstoffaufnahme bei Raumtemperatur beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle 1

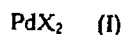
Beispiel	Substanz Typ	g	Katalysator Beispiel	mmol Pd	ml/h
9	1-Octen	50	1	0,1	3,9
10	1-Octen	50	2	0,1	22
11	1-Octen	50	3	0,1	3,2
12	1-Octen	50	4	0,1	48
13	Vinylsiloxan*)	50	1	0,1	2,3
14	Vinylsiloxan*)	50	2	0,1	1,1
15	Vinylsiloxan*)	50	3	0,1	1,0
16	Vinylsiloxan*)	50	4	0,1	1,9
17	Vinylsiloxan*)	50	5	0,1	0,83
18	D(Me,Vi) ₄ **)	50	1	0,1	1,0
19	D(Me,Vi) ₄ **)	50	4	0,1	1,5

*) Vinylädimethyl-endgestopptes Polyädimethylsiloxan mit 1,8 mmol/g (SiCH₃)CH₂.

**) Tetramethyltetraävinylcycloätrasiloxan

Patentansprüche

1. Eine Palladium-haltige Katalysatorzubereitung, erhältlich durch Umsetzung einer Palladium(II)-Verbindung der Formel I



worin

X = Cl, -Br oder O₂CR₁ und

R₁ = Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder fluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten,

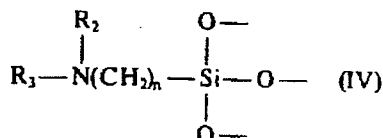
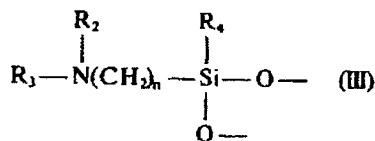
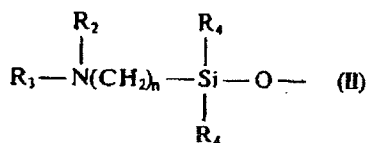
mit einem funktionellen Siloxan, wobei das funktionelle Siloxan im Durchschnitt mindestens eine reaktionsfähige Gruppe pro Molekül enthält.

2. Katalysatorzubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladium(II)-Verbindung Palladium(II)acetat oder Palladium(II)trifluoracetat ist.

3. Katalysatorzubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladium(II)-Verbindung Palladium(II)chlorid ist.

4. Katalysatorzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Siloxan im Durchschnitt mindestens eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe pro Molekül enthält.

5. Katalysatorzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Siloxan mindestens eine funktionelle Gruppe der Formel II, III oder IV pro Molekül enthält,



worin

R₂ bzw. R₃ einen Wasserstoff-, Alkyl-, Cycloalkyl-, oder Arylrest mit nicht mehr als 15 Kohlenstoffatomen

DE 40 20 689 A1

und
R₄ Methyl oder Phenyl darstellen und n = 1 bis 4 ist.

- 5 6. Katalysatorzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Siloxan eine oder mehrere Silizium-gebundene Vinyl-, Allyl- oder andere ungesättigte organische Gruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält.
7. Katalysatorzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Siloxan Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan ist.
- 10 8. Katalysatorzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1–7, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Siloxan eine Viskosität von 2 bis 2 000 000 mPa · s bei 25° C aufweist und aus cyclischen, linearen oder verzweigten Strukturen und deren Kombinationen aufgebaut ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65